

トリメチロールエタンの相転移

1930年代に柔粘性結晶の存在が指摘されて以来、数多く柔粘性結晶が見いだされ、現在でも広く研究の対象として取り上げられています。実験的には、液相と間のエントロピー差（融解エントロピー）が構造を持たない球形分子と同じ程度に小さい結晶として定義します。すなわち、柔粘性結晶相は、秩序結晶相がエントロピーの増大を伴う固相間相転移を経験して、高度に無秩序化した状態として考えられます。

化学式 $((\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_n)$ で表される化合物の中で $n = 4$ に相当するペンタエリスリトール (PE) は、比較的早い時期より X 線結晶回折および熱化学的な研究がなされており、また、上記化学式において $n = 2$ に相当するネオペンチルグリコール (NPG) の相転移現象は、本レポートの No. 9 で紹介しました。トリメチロールエタン (TME) は $n = 3$ に相当する化合物です。

本研究では TME の熱容量を 15 K から 370 K にわたって測定しました。その結果を、他の 2 種の化合物との比較を交えながら報告します。また島津製作所様のご好意により熱流束型 DSC (DSC-50) を使用する機会に恵まれましたので、TME の融解の測定を行ってみました。

図 1 が DSC 測定によって得られた融解曲線

です。この曲線の解析から試料の純度が 99.96 % と決定され十分熱容量測定に耐えうるものであることが判りました。

図 2 に実験の結果得られた熱容量曲線を示します。一次の相転移現象に特有な熱容量異常が 358.2 K に観測されました。適切なベースラインを設けて、この相転移に伴うエンタルピーとエントロピーの変化を $(21.24 \pm 0.03) \text{ KJ mol}^{-1}$ と $(59.3 \pm 0.1) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と決定しました。

さて、先に柔粘性結晶は高度に無秩序化していると書きましたが、この性質は今回の測定値にどの様に結び付いているのでしょうか。最初に、エントロピーという量が無秩序さの尺度であることを思い出しましょう。W を区別できない微視的状态の数だとしますと、“どうなっているか判らない” 尺度であるエントロピーは $R \ln W$ で表されます。

まず TME 分子の向きについて考えてみましょう。転移温度 358.2 K より低い温度では分子の向きはきまっているとします。TME 分子のように極性を持ったものが高温相でみられるような立方格子をつくると、ある決まった向きに対して最大で 48 通りの等価な配向があるはずですが、高温相の区別できない状態数 W は低温相の 48 倍となったわけです。これをエントロピーの変化

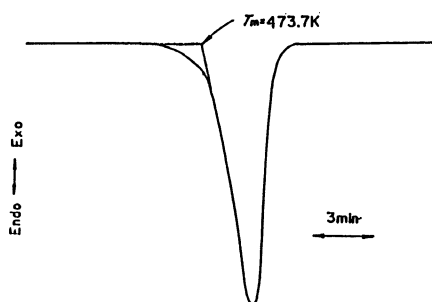


Fig. 1 The melting point of trimethylol-ethane by DSC.

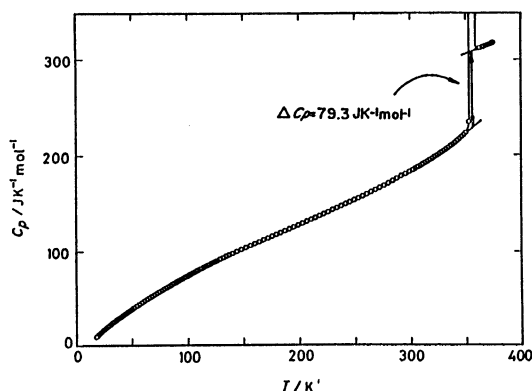


Fig. 2 Molar heat capacity of trimethylol-ethane.

Table 1 Thermodynamic quantities pertaining to the phase transitions of trimethylolethane and its homologues obtained in the present work and those taken from the literatures.

Substance	T_{trs} K	Δ_{trs}^H kJmol ⁻¹	Δ_{trs}^S R	Δc_p JK ⁻¹ mol ⁻¹	
NPG	60.4	0.177	0.352		
	314.5	12.50	4.70	68.9	
TME	358.2	21.24	7.13	79.3	
PE	461.9	43.93	11.46	44.4	
NPG	398	4.7	1.19		} fusion
TME	474	4.7	1.19		
PE	531	5.0	1.15		

に直すと $R \ln 48$ になります。

測定で得られたエントロピー変化は、上記ボルツマン流で表現すれば $R \ln 1250$ と書くことが出来ますから、低温相で判っていたのに高温相で判らなくなった情報はまだまだあるはずです。そこで、TME 分子の立体配座（コンフォメーション）の変化を考えてみましょう。低温相では分子同士が水素結合で引っ張り合っていますから、分子はある決まった形をしているに違いありません。しかし高温相においては、このように強い分子間の結合が断ち切られると考えますと、分子の形は結合軸まわりの内部回転により変化すると考えられます。例として、methylol 基の分子内回転を考えてみましょう。Methylol 基が C—C 軸の回りに 1 回転すると、3 種類の配置が次々と実現されて行きます。この 3 つの配置の内どの配置をとるか区別できないときは、1 つの methylol 基につき $R \ln 3$ のエントロピー変化をもたらすことになります。1 分子当り 3 個の methylol 基がありますから、1 分子当りのエントロピー変化は、 $R \ln 27$ となります。

今までに計算した分子配向に起因するエントロピー変化と分子内配置の変化に起因するエントロピー変化とを足し合わせると、 $R \ln 1296$ となり測定値 $R \ln 1250$ とよく一致します。以上のような議論を用いると、転移に伴うエントロピー変化は、柔粘性結晶相における無秩序と関係付けて考えることが出来ます。

先に述べた計算と同じように考えると OH 基についても $R \ln 27$ だけ転移エントロピーへの

寄与が期待できますから、分子内配置だけで $R \ln 729$ ものエントロピーの最大変化が考察の対象となり得ます。実際には 729 の分子内配置の内、幾つかだけが等価なものとしてエントロピーの変化に貢献しているのでしょう。図 2 を見ると、転移点において $79.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に及ぶ熱容量の不連続が見出されます。これを、完全には励起され切っていない分子内配置の自由度が存在しているためと考えれば、幾つかの分子内配置が実現されていないこともうなずけます。少なくとも、この相転移では分子配向の増加だけではなく、水素結合の開裂に伴う分子内配置の増加もまた存在することは確かなようです。

表 1 を見ていただくとわかるように、PE, TME, NPG 共に柔粘性結晶相に於て、秩序結晶相に対して遥かに大きな過剰エントロピーを持っています。従って、分子配向だけが無秩序化した単純な柔粘性結晶の描象だけでは説明できません。さらに、1 分子当りの OH 基の数の増大に伴い、転移温度、転移エンタルピー、転移エントロピーはすべて増大しています。また転移点における熱容量の不連続的増加が全ての化合物に共通しています。この様によく似た性質を示す三つの化合物ではありますが、NPG だけが 60.4 K という低い温度に、他の化合物には観測されない相転移を示すことは大変興味深いことです。

参考文献

末永圭司, 松尾隆祐, 菅 宏, 第 25 回熱測定討論会 (大阪), 3245 (1989).